

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-269214

(43)Date of publication of application : 15.10.1996

(51)Int.Cl.:

C08J 5/18

B29C 41/12

B29C 41/46

// B29K 67:00

B29L 7:00

(21)Application number : 07-073332

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 30.03.1995

(72)Inventor : NITTA HIDEAKI; YONEMURA ARITAMI  
IWATA KAORU;

## (54) PRODUCTION OF OPTICALLY ISOTROPIC POLYARYLATE FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce an optically isotropic polyarylate film excellent in optical isotropy and homogeneity and reduced in a residual solvent content by drying a tack-free film in a specified manner.

CONSTITUTION: A process for producing a film comprising casting a solution composition mainly consisting of a polyarylate resin and a halogenated solvent over a support and evaporating the solvent from the wet film by heating, which process comprises a pre-drying step of forming a pre-dried self-supporting film by evaporating the solvent to a solvent content of 5-25wt.%, and a post-drying step of drying the pre-dried film released from the support by heating while keeping the film in a state in which it can be shrunk in the transverse direction. In this process, the drying temperature ( $T^{\circ}\text{C}$ ) should be raised continuously or in stages with a change in  $T_g'$  so that the relationship:  $T_g' - 50 < T < T_g'$  (wherein  $T_g'$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) is the glass transition temperature of the film containing residual solvent) may hold.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]: 31.08.2001

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Cast the solution constituent which mainly consists of a polyarylate system resin and a halogen system solvent on a support substrate, heat the flow casting film containing a solvent, and it faces evaporating a solvent and manufacturing a film. (1) The predrying process which forms the predrying film which evaporates a solvent and has independence nature until the content of a solvent becomes 5 - 25% of the weight, (2) The post-xeransis process which carries out the stoving of the aforementioned predrying film in the status which can be contracted crosswise after exfoliating from a base material, and a drying temperature (T degrees C) here are the following formula (1).

[Equation 1]

$Tg' - 50 < T < Tg' \dots (1)$  [however  $Tg'$  (\*\*) are the glass transition points of the polyarylate system film containing a remains solvent, and this temperature rises with a decrement of a remains solvent content as xeransis progresses.] The manufacture technique of the optical-isotropy polyarylate system film characterized by drying doubling with transition of  $Tg'$  and carrying out a temperature up continuously or gradually so that it may carry out \*\* satisfactory.

[Claim 2] The manufacture technique of the optical-isotropy polyarylate system film according to claim 1 characterized by a solution constituent consisting of a polyarylate system resin of the halogen system solvent 15 which contains a methylene chloride 60% of the weight or more - 90 weight section, and 10 weight section.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention relates to the manufacture technique by the method excellent in the optical isotropy useful on the film for photologies, the original fabric film of the phase contrast plate used for a liquid crystal display, an electrode substrate film, etc. still in detail, and homogeneity of casting a polyarylate system film about the manufacture technique of the optical-isotropy polyarylate system film by the casting method.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, power consumption has few LCDs, and the spotlight is captured from a point excellent in the picture image quality, and utilization is advanced. In these LCDs, the high polymer film is used for the polarizing plate, the protection layer, the phase contrast plate, the electrode substrate, etc. Among them, instead, the conventional glass substrate is used for insincere-izing of a LCD, and in order to tell the polarization to which it penetrates correctly to a liquid crystal layer, as for a macromolecule electrode substrate, i.e., a plastic plate, it is asked for very high optical isotropy and homogeneity, and front-face nature. Specifically, the surface thickness spots of 5 micrometers or less, the phase contrast of 10nm or less, and \*\*10 degrees or less of optical-axis orientation are demanded. Optical-axis orientation expresses the sense of the orientation where the refractive index in a film side serves

as the maximum, i.e., a lagging axis, here. It is asked only for the thermal resistance which bears the heat furthermore applied at the time of manipulations, such as film production of a transparent electrode, and orientation layer formation. Therefore, although a non-extended polycarbonate film, a polyarylate film, etc. are used, a polyarylate film is especially used preferably from a heat-resistant viewpoint. However, since a polyarylate contains an aromatic machine in a molecule, polarizability has highly therefore the fault which produces an optical anisotropy on a polyarylate film also according to slight molecular orientation.

[0003] On the other hand, a phase contrast film is used in order to raise the visibility of a picture image in STN type liquid-crystal-display element or a TN liquid crystal display device, and it is bearing the role which changes into the linearly polarized light the elliptically polarized light which penetrated the liquid crystal layer. The polycarbonate film and polyvinyl alcohol film which mainly carried out the uniaxial stretching as these materials are used. Recently, from the request of the enhancement in the further picture image visibility, it is asked for the phase contrast film which has the wavelength-dispersion nature of the phase contrast (retardation) which was in agreement with the liquid crystal layer, and the polyarylate film is mentioned as the one candidate. As stated previously, since a polyarylate contains an aromatic machine in a molecule, its polarizability is high, and an optical anisotropy is easy to be obtained by carrying out the uniaxial stretching of the film and carrying out molecular orientation. Therefore, it is difficult for the point acquired by slight extension in the phase contrast required of a phase contrast film to obtain a homogeneous oriented film optically advantageous. In order to obtain such an oriented film, it is necessary to use the film which has isotropy highly optically in the phase of a unstretched film (original fabric film), and the surface thickness spots of 2 micrometers or less, the phase contrast of 30nm or less, and  $\pm 1$  degree or less of optical-axis orientation are specifically demanded.

[0004] From the status of being asked for such a severe demand, the solution casting method (the casting method) is adopted as a method of producing a polyarylate film. the film which heats, removes most solvents and has independence nature after casting a solution constituent (dope) on a support substrate with the solution casting method \*\*\*\*\* -- since -- it is the method [ produce / film / a film ] for exfoliating from a support substrate, carrying out a stoving further, and removing the remaining solvent The methylene chloride is mainly used from that the solubility and dope stability over a polyarylate system resin are high as a solvent, it being easy to remove with the low boiling point, etc. However, by this solution casting method, the force with various sublation stress of a film, stress accompanied by conveyance or rolling up, stress accompanied by a self-weight of a film, etc. is applied in the film production process of a film, especially the process and the post-xeransis process of exfoliating a film from a support substrate. Therefore, preventing the optical spots which the deformation accompanied by such stress causes, and the optical strain has the difficult problem technically rather than it is easy, and it had become the technical problem with an important development of film production technique.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention is excellent in the optical isotropy and homogeneity, and aims at offering the manufacture technique of the polyarylate system film with few amounts of remains solvents.

[0006]

[Means for Solving the Problem] In film production according to the solution casting method the result of zealously a study that this invention persons should solve the trouble of such conventional technique Since the glass transition point ( $T_g'$ ) of the polyarylate system film containing a solvent reflects the amount of remains solvents sharply, at the process which exfoliates from a support substrate and carries out the stoving of this film of a half-dryness When it doubled with transition of the glass transition point ( $T_g'$ ) of the polyarylate system film which contains a solvent in the status which can be contracted crosswise and having been heat-treated at specific temperature, it found out that the film excellent in the optical isotropy, homogeneity, etc. was obtained, and this invention was reached.

[0007] Namely, this invention casts the solution constituent which mainly consists of a polyarylate system resin and a halogen system solvent on a support substrate, heats the flow casting film containing a solvent, and faces it evaporating a solvent and manufacturing a film. (1) The predrying process which forms the predrying film which evaporates a solvent and has independence nature until the content of a solvent becomes 5 - 25% of the weight, (2) The post-xeransis process which carries out the stoving of the aforementioned predrying film in the status which can be contracted crosswise after exfoliating from a base material, and a drying temperature ( $T$  degrees C) here are the following formula (1).

[0008]

[Equation 2]

$T_g' - 50 < T < T_g' \dots (1)$  [, however  $T_g'$  (\*\*) are the glass transition points of the polyarylate system film containing a remains solvent, and this temperature rises with a decrement of a remains solvent content as xeransis progresses.] It is the manufacture technique of the optical-isotropy polyarylate system film characterized by drying doubling with transition of  $T_g'$  and carrying out a temperature up continuously or gradually so that it may carry out \*\* satisfactory.

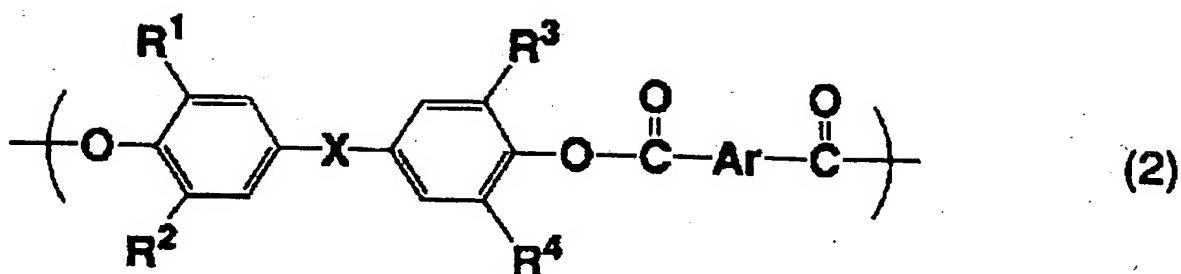
[0009] Moreover, although the methylene chloride is mainly used for the solvent in the solution casting method of a polyarylate as stated previously, the above-mentioned manufacturing method which used this solution constituent that mainly makes a methylene chloride a solvent is also included in this invention.

[0010] this invention is explained in full detail below.

[0011] The solution constituent used in this invention mainly consists of a polyarylate system resin and a halogen system solvent. Such a polyarylate system resin is a polymer which mainly consists of polyester of a bisphenol component and an aromatic dicarboxylic-acid component. the repeat unit expressed with the following formula (2) as such a polyarylate system resin -- more than 50 mol % of the whole -- desirable -- more than 75 mol % -- especially -- desirable -- 100 mol % -- the transparency of the film with which what is contained is obtained is good, and is desirable

[0012]

[Formula 1]



[0013] Ar is the aromatic-hydrocarbon machine of carbon numbers 6-12 among [formula (2), and X is a kind of base chosen out of the group which consists of the bivalent hydrocarbon group, the sulfone machine, and sulfide machine of carbon numbers 1-15 at least. R1-R4 are an identity or a difference, hydrogen, a halogen, or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-5.]

In the above-mentioned formula (2), suitable Ar is the aromatic-hydrocarbon machine of carbon numbers 6-10 here, m-phenylene group, p-phenylene group, and a naphthylene machine are specifically mentioned, and especially desirable things are m-phenylene group and p-phenylene group.

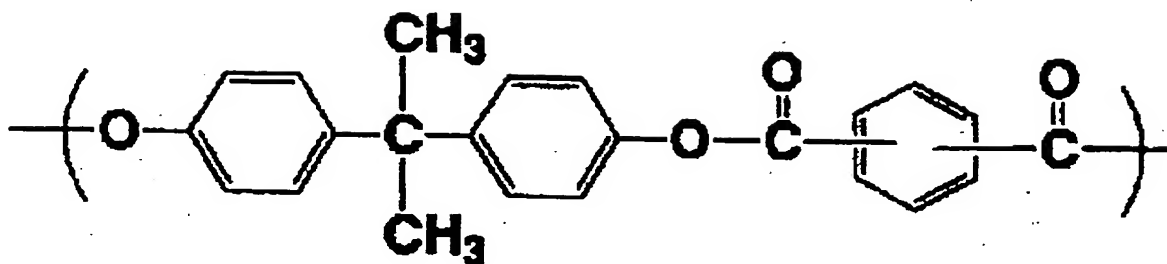
[0014] At least, X is a kind of base chosen out of the group which consists of the bivalent hydrocarbon group, the sulfone machine, and sulfide machine of carbon numbers 1-15, and is chosen out of the group which consists of the bivalent aliphatic hydrocarbon machine, the alicycle group hydrocarbon group, the \*\*\*\*\* machine, the sulfone machine, and sulfide machine of carbon numbers 1-15 in detail. It is the bivalent aliphatic hydrocarbon machine, the alicycle group hydrocarbon group, and \*\*\*\*\* machine of carbon numbers 1-10 suitably. Specifically, it is an aliphatic hydrocarbon machines [, such as methylene-group, 1, and 1-ethylene 2, and 2-propylene machine 2, and 2-butylene machine, the 4-methyl -2, and a 2-pentylene machine, ], 1, and 1-cyclo hexylene machine, 3 and 3, and 5-trimethyl. -\*\*\*\*\* machines, such as alicycle group hydrocarbon-groups, 1-phenyl -1, 1-ethylene, diphenylmethylene machine, 1, and 1-fluorene machine, can be illustrated 2 and 2-propylene machine is desirable especially of these.

[0015] Although R1-R4 are an identity or a difference, hydrogen, a halogen, or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-5, they are hydrogen, a bromine, or a methyl group preferably.

[0016] It consists of a following repeat unit which what is most widely used from fields, such as the economical efficiency of a use raw material and the physical properties of the polymer obtained, uses 2 and 2-screw (4-hydroxyphenyl) propane called bisphenol A as a bisphenol component, and uses a terephthalic acid and/or an isophthalic acid as an aromatic dicarboxylic-acid component in these polyarylate system resins.

[0017]

[Formula 2]

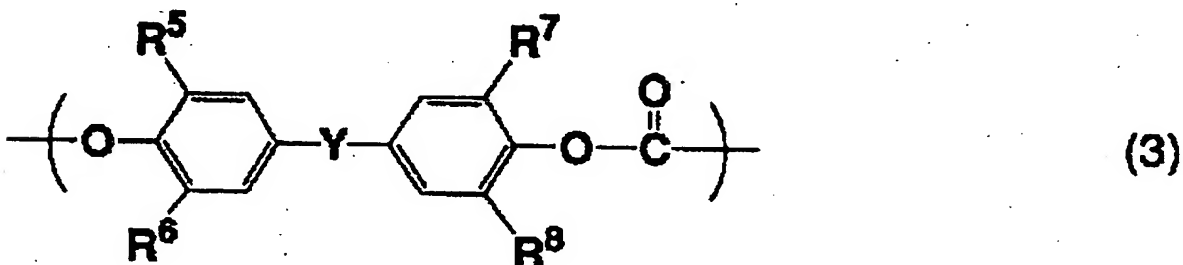


[0018] The polyarylate system resin of this invention may be the constituent or copolymer which consists of one sort or two sorts or more of repeat units of a repeat unit expressed with the above-mentioned formula (2), for example, may be a copolymer containing two or more kinds of different bisphenol components. By using a copolymer, the solubility of a polymer and a dope stability improve in many cases, and it is suitable for the intended use to the solution casting method of this invention.

[0019] the repeat unit as which the above-mentioned polyarylate system resin is expressed in the following formula (3) -- less than [ 50 mol % ] -- desirable -- less than [ 25 mol % ] -- you may be polyester carbonate which it comes to contain

[0020]

[Formula 3]



[0021] Y is X and homonymy in the aforementioned formula (2) among [formula (3). R5-R8 are an identity or a difference, hydrogen, a halogen, and the hydrocarbon group of carbon numbers 1-5.]

In the above-mentioned formula (3), Y is X and homonymy in the aforementioned formula (2), and is chosen out of the group which consists of the bivalent aliphatic hydrocarbon machine, the alicycle group hydrocarbon group, and \*\*\*\*\* machine of carbon numbers 1-10 suitably. Specifically, it is an aliphatic hydrocarbon machines [, such as methylene-group, 1, and 1-ethylene 2, and 2-propylene machine 2, and 2-butylene machine, the 4-methyl -2, and a 2-pentylene machine, ], 1, and 1-cyclohexylene machine, 3 and 3, and 5-trimethyl. -\*\*\*\*\* machines, such as alicycle group hydrocarbon-groups, 1-phenyl -1, 1-ethylene, diphenylmethylen machine, 1, and 1-fluorene machine, can be illustrated 2 and 2-propylene machine is desirable especially of these.

[0022] Although R5-R8 are an identity or a difference, hydrogen, a halogen, or the hydrocarbon group of carbon numbers 1-5, they are hydrogen, a bromine, or a methyl group preferably.

[0023] The polyarylate system resin used by this invention may be a copolymer which

consists of a repeat unit expressed with the above-mentioned formula (2) and the above-mentioned formula (3), and may be mixture.

[0024] Although the above-mentioned polyarylate system resin is usually compounded by well-known technique, such as an interfacial polycondensation, a melt polycondensation, or a solution polycondensation, the above-mentioned polyarylate system resin to which the aromatic machine of a principal chain is connected with ester combination has that desirable from which tinction of the polymer obtained is obtained by the interfacial polycondensation at a few point. For example, the polymerization of the aromatic dicarboxylic-acid dichloride melted in the bisphenols melted in the alkaline-water solution and the methylene chloride can be carried out by making it contact under interface move catalyst presence. Moreover, although the copolymer which consists of the above-mentioned formula (2) and (3) can be obtained by this interfacial-polycondensation method, it can also obtain a desired polyarylate system resin by carrying out melting kneading of each polymer which consists of a repeat unit expressed with such a formula (2) and a formula (3).

[0025] The molecular weight of the polyarylate system resin used in this invention is 70,000 or less [ 15,000 or more ] preferably 100,000 or less [ 10,000 or more ] in the number average molecular weight of the polystyrene conversion measured by GPC. It is not desirable in order for about [ that it is hard to obtain a polymer ] or solubility to fall, if the film with such molecular weight as strong than 10,000 as the parvus is not obtained and 100,000 is exceeded.

[0026] The solution constituent in this invention consists of a polyarylate system resin of the halogen system solvent 15 - 90 weight section; and 10 weight section.

[0027] In this invention, as a halogen system solvent used for the solution constituent containing a polyarylate system resin, by melting a polyarylate system resin in high concentration, if it is a low boiling point solvent, there will be especially no limitation and halogen system solvents, such as a methylene chloride, chloroform, 1, 2-dichloroethane, 1 and 1, 2-trichloroethane, and a chlorobenzene, will be mentioned. Among these, the halogen system solvent which mainly consists of a methylene chloride is desirable from handling being easy etc. at that the solubility and dope stability over a polyarylate system resin are high as stated also in advance, the low boiling point, and incombustibility. in this case, the total amount of solvents -- 100 % of the weight is a methylene chloride especially preferably 70% of the weight or more preferably 60% of the weight or more If there are few methylene chlorides than 60 % of the weight, the stability of the dope which comes to seldom melt a polyarylate system resin in high concentration, and is obtained will also become low. Moreover, it becomes easy to milk the film obtained. There is especially no limitation, takes an effect into consideration, and should just use the solvent in the case of carrying out little use of a halogen system solvent, especially the solvents other than a methylene chloride as other solvents. Effects here are an improvement (the leveling effect) of the front-face nature of the film which produced the film by the solution casting method and viscosity adjustment of a vapor rate or a system according [ for example, ] to mixing a solvent in the domain at the sacrifice of solubility or a stability, a crystallization depressor effect, etc. the solvent which should just determine the modality and addition of a solvent which are mixed by the degree of these effects, and is mixed \*\*\*\*\* -- one sort -- or you may use two or more sorts As other solvents used suitably; ether system solvents, such as a solvent of cyclic ether systems, such as ester system solvents [, such as ketone system

solvents, such as hydrocarbon system solvents such as halogen system solvents, such as chloroform 1, and 2-dichloroethane, toluene, and a xylene, an acetone a methyl ethyl ketone, and a cyclohexanone, ethyl acetate and butyl acetate, ], tetrahydrofuran, 1, 3-dioxolane, 1, and 4-dioxane, an ethylene glycol wood ether, and methoxy ethyl acetate, are mentioned.

[0028] When insoluble matter, such as an impurity and a microcrystal, and suspended matter are in the prepared dope, or when a haze is accepted in a dope, you have to remove these by processing of filtration etc. The store stability of the dope [ itself ] made get worse the optical property of the film which produced the film when such processing was not carried out and prepared may be reduced. It is one to a melting extrusion process of advantages for the filtration process of a dope to be indispensable and to remove a very small impurity etc. by the solution casting method, generally, at this time.

[0029] although it depends for the concentration of the polyarylate system resin in the solution constituent in this invention on the molecular weight of the solvent and polyarylate system resin to use etc. -- the polyarylate system resin 10 weight section -- receiving -- the amount of solvents -- 15 - 90 weight section -- it is 20 - 50 weight section preferably If the amount of solvents exceeds 90 weight section, although it is satisfactory, since the effective concentration of a polyarylate system resin is low, when a film is produced by the solution casting method using about [ not being desirable ] or this solution constituent, since solution viscosity is low, surface smooth nature is not obtained that external turbulence tends to occur, and it is not desirable [ the stability of a solution ]. Conversely, the dope with the amount stable in under 15 weight section of solvents is hard to be obtained. Such concentration mainly takes the stability of a dope, and solution viscosity into consideration, and is determined.

[0030] In this invention, after casting a polyarylate system resin solution constituent (dope) on a support substrate, a film is obtained by heating and evaporating a solvent. Generally a industrial continuity film production process consists of 3 of a flow casting process, a predrying process, and a post-xeransis process processes. A flow casting process is a process which casts a dope flat and smooth, a predrying process is a process which carries out the vaporization elimination of most solvents from the cast dope, and a post-xeransis process is a process which removes the remaining solvent.

[0031] At a flow casting process, the technique of extruding from a die, the technique by the doctor blade, the technique by the reverse roll coater, etc. are used. Industrially, the technique of extruding a solution from a die continuously to the support substrate of the shape of the shape of a belt and a drum is the most common. Although there is especially no limitation as a support substrate used, plastic plates, such as metal substrates, such as a glass substrate, stainless steel, and a ferrotype, and a polyethylene terephthalate, are used. However, in order to carry out continuity film production of the outstanding film of the optical isotropy and homogeneity which becomes the chief aim of this invention industrially highly, most generally the metal substrate which carried out mirror-plane finishing is used.

[0032] Solution viscosity is a very important factor in generally producing a transparent and smooth film from a dope. Although it depends for solution viscosity on the modality of the concentration of a resin, molecular weight, and solvent, 500-50,000cps of the viscosity of the solution constituent of this invention is 700-30,000cps preferably. It obtains [ a smooth film ] and is not desirable, in order that the fluidity of a solution may fall, if this is exceeded. Moreover, less than [ it ], a fluidity is too high, it does not



become, or that it is hard to breathe out a solution uniformly from the T die usually used for the cast, turbulence of a front face arises for external turbulence, and a homogeneous and smooth film is not obtained.

[0033] Although the dope temperature at the time of flow casting of this invention is based on the solvent to use, 10-40-degree C 10-60 degrees C are preferably performed in 15-35 degrees C, when using 15-40 degrees C and a methylene chloride as a solvent preferably. In order to obtain the film which was excellent in smooth nature, the solution extruded from the die needs to carry out flow casting and smoothing on a support substrate. In this case, it is not desirable in order that surface xeransis and solidification may occur before becoming smooth, if flow casting temperature is too high. Moreover, it is not desirable in order to cool a flow casting solution, and for viscosity to rise and to dew [ that smooth nature is hard to be obtained or ], if temperature is too low.

[0034] It is possible to carry out smoothing (the leveling effect) of the front-face nature of a film highly by suppressing a certain amount of time xeransis, and securing the fluidity of a dope, before moving from a flow casting process to a xeransis process.

[0035] In a predrying process, it is necessary to carry out the vaporization elimination of most solvents from the dope cast as much as possible for a short time on the support substrate. However, if rapid vaporization happens, in order to receive deformation by foaming, you should choose xeransis conditions carefully. In this invention, it is good to start xeransis from the lowest boiling point of the solvent to use and the domain which makes an upper limit suitably the (boiling point -5) \*\*. Then, it is desirable to carry out a temperature up sequentially or continuously, and to gather xeransis luminous efficacy. As for the upper limit of the temperature in the culmination in this process, 120-degree C 100 degrees C are adopted preferably. It is not desirable, in order that a foaming may arise, if it is made an elevated temperature more than it, since it is contained also 25% of the weight at this process when there are many remains solvents. Moreover, you may send a wind if needed. In this case, generally the domain of 15m/second or less is used preferably the wind speed of 20m/second or less. Since a smooth side will not be acquired for the turbulence of a wind if it is exceeded, it is not desirable. A wind speed may be increased gradually or continuously and is desirable rather. It is good even when it is calm in order to avoid the turbulence of a wind in an early phase.

[0036] At this predrying process, a film exfoliates from a substrate as a film which is on a substrate and has independence nature in the last of this process. If there are many amounts of remains solvents in that case, since this film is soft, deformation will occur, and if there are few remains solvents, since the adhesion with the support substrate of a flow casting film becomes high and a detachability becomes bad, stress distortion, a sublation source, and a sublation blemish will arise. Therefore, the amount of remains solvents is an important factor, and 7 - 20% of the weight of a domain is chosen still suitably suitably the 5 - 25 % of the weight of the amounts of remains solvents.

[0037] In a post-xeransis process, it is necessary to dry further the film which exfoliated from the substrate and to carry out the amount of remains solvents to 0.5 or less % of the weight still preferably 1 or less % of the weight preferably 3 or less % of the weight. When deformation will happen with time if there are many remains solvents, or heat is applied at a post-processing process, it is for a dimensional change and the so-called thermal contraction to start. Generally the technique of drying, while a post-xeransis process conveys a film by the pin tenter method or the roll overhang method industrially is taken. In a pin tenter method, the force is unevenly applied to a film for the deflation

by a self-weight of a film, and vaporization of a solvent, or a wind pressure. Moreover, the force of the orientation (the conveyance orientation of a film) of MD in which it is applied also by the overhang method for rolling up, and the force in which it is applied with a wind pressure are not avoided. Apparently, although it seems that these force is few, LCD intended use etc. cannot disregard it for film production of the film with which the optical isotropy is demanded highly. The polyarylate system film which contained the remains solvent in large quantities [ the phase of going into this process ] is because it is in the status of being very easy to receive deformation. The glass transition point of a polyarylate system film is greatly dependent on the amount of remains solvents, and falls notably with the increase in the amount of remains solvents so that it may prove in the example ( drawing 1 ) of reference mentioned later. At the temperature more than the glass transition point, the elastic modulus of a film decreases sharply and a film is [ become ] easy to deform remarkably. Such a viewpoint showed that it was necessary to control the drying temperature in this process strictly especially.

[0038] It sets to this invention and is the following formula (1) in the status which can be contracted crosswise [ of a film ], i.e., the cross direction, about drying temperature in the atony status.

[0039]

[Equation 3]

$T_g' - 50 < T < T_g' \dots (1)$

[, however  $T_g'$  (\*\*) are the glass transition points of the polyarylate system film containing a remains solvent.] It carries out by doubling with transition of the  $T_g'$ , carrying out a temperature up continuously or gradually, and drying in the domain of \*\*\*\*\* (T). Drying temperature (T degrees C) is xeransis ambient temperature here.

[0040] By the DSC (Differential ScanningCalorimetry) method,  $T_g'$  here encloses a sample in a sealing cell, and defines it as the falling temperature when measuring by 20 degrees C of programming rates, and min.  $T_g'$  - It becomes [ drying efficiently at less than 50 degrees C ] impossible and is not desirable. Conversely, it is not desirable, in order that distortion may arise, if  $T_g'$  is exceeded. T is [0041] still preferably.

[Equation 4] It is the domain of  $T_g' - 30 < T < T_g'$ .

[0042] The remains solvent decreases in the process which a film is conveyed and goes, and  $T_g'$  goes up and goes by the post-xeransis process in connection with it. Therefore, in order to dry efficiently, without producing distortion of a film at this process, it is required to double and carry out the temperature up of the T to  $T_g'$ . Although the temperature up of the temperature may be carried out continuously, the technique of dividing into four to 7 phase preferably, and carrying out a temperature up gradually according to the  $T_g'$  is suitably adopted three to 10 phase in facility. In addition, this  $T_g'$  is not only dependent on the amount of remains solvents, but is dependent on the modality of solvent.

[0043] In a xeransis process, you may ventilate like a predrying process after this. Moreover, although especially limitation does not have a film bearer rate, generally it is preferably carried out in the 1-10m domain for /by 0.5-15m/.

[0044] In this invention, in case the above-mentioned polyarylate system film is manufactured, solvent gas concentration is high and may dry in the inert gas ambient atmosphere, such as nitrogen gas and carbon dioxide gas. When using an inflammable solvent, the xeransis technique in [ the field of the safety with consideration to the explosion limit of a solvent to ] this inert gas ambient atmosphere is desirable. In this

case, more than 3vol% of the gas concentration of a solvent is desirable. Moreover, as for the oxygen density in the inert gas ambient atmosphere, less than [ 10vol% ] is desirable.

[0045] The domain of 10-300 micrometers of the thickness of the film obtained by this invention is 50-200 micrometers preferably. The thickness of 50-200 micrometers is found on the plastic plate and the original fabric film for phase contrast films which constitute especially a LCD, and it is used for them. It is difficult to remove a remains solvent, if thicker than this, and if thinner than this, it is difficult to suppress thickness spots.

[0046] The film obtained by this invention can be extended and can be used suitable for a phase contrast film etc.

[0047]

[Effect of the Invention] According to this invention, in case a film is produced from the solution constituent of a polyarylate system resin, by controlling the xeraxis condition strictly, it excels in optical isotropy and optical homogeneity, and very few transparency and smooth film of the amount of remains solvents can be obtained further. Such a film is useful on a plastic plate, a phase contrast film, etc. which constitute a LCD.

[0048]

[Example] this invention is explained in full detail according to an example below. However, this invention is not limited to this. In addition, the parameter performed in the example was measured by the following technique.

[0049] Solution Viscosity: The Brookfield viscometerBH type by Tokyo Keiki Co., Ltd. was used, and it measured at 30 degrees C.

Glass-transition-temperature: Product made from TAInstruments 2920 type DSC was used and the programming rate was measured by part for 20 degrees-C/.

Film Thickness: The sensing-pin formula thickness gage by ANRITSU CORP. was used.

Light-transmission: The ultraviolet [ by Shimadzu Corp. ] visible spectroscope (UV-240) was used.

Hayes value: -- automatic [ made from Japanese \*\*\*\* Industry ] digital hazemeter UDH-20D was used

Phase contrast and lagging-axis: automatic birefringence meter KOBURA-21ADH (product made from KS Systems) were used.

It heated at 200 degrees C in the determination: nitrogen ambient atmosphere of a remains solvent for 16 hours, and asked by the gravimetry before and behind it.

[0050] In the bisphenol component in the [example 1 of reference] aforementioned formula (2) X 2 and 2-propylene machine, That each of methylene groups, and whose R1-R4 60 mol % and X is methyl groups for that all of R1-whose R4 are hydrogen is 40 mol %. Copolymerization polyarylate resin [number-average-molecular-weight =37,000 which consists of a repeat unit whose Ars in the aromatic dicarboxylic-acid component in the aforementioned formula (2) are p-phenylene group and m-phenylene group (mole fraction 7:3) (polystyrene conversion), Glass-transition-point =211 degree-C] was melted in the methylene chloride, and the transparent \*\*\*\*\* solution of 20 % of the weight of concentration was prepared. The solution viscosity in 30 degrees C of this solution was 6.4x10<sup>3</sup>cps. The film of 100 micrometers of thickness with which the amount of remains solvents is different was produced by changing xeraxis conditions from this solution. The glass transition point (Tg') of these films is shown in drawing 1

(A). It fell remarkably as the amount of Tg' of remains solvents increased so that clearly from drawing.

[0051] X in the aforementioned formula (2) as a [example 2 of reference] polyarylate system resin 2 and 2-propylene machine, Ar p-phenylene group and m-phenylene group (mole fraction 1:1), All of R1-R4 are hydrogen. Y in the aforementioned formula (3) 2 and 2-propylene machine, Polyester carbonate [number-average-molecular-weight =29,000 whose proportion of the repeat unit as which all of R5-R8 consist of a repeat unit which is hydrogen, and they are expressed in the aforementioned formula (2) and (3) is 88/12 (polystyrene conversion), Using glass-transition-point =189 degree-C], it melted in the methylene chloride and the transparent \*\*\*\*\* solution of 20 % of the weight of concentration was prepared. The solution viscosity in 30 degrees C of this solution was  $2.1 \times 10^3$  cps. The relation between the glass transition point of a film and the amount of remains solvents was investigated like the example 1 of reference using this solution. Similarly the result is shown in drawing 1 (B). It fell remarkably as the amount of Tg' of remains solvents increased so that clearly from drawing.

[0052] Continuity film production was performed using the 20 % of the weight methylene-chloride solution of the polyarylate resin used in the example 1 of [example 1] reference. Casting equipment extruded the dope from the die to the belt through the filtration process, and adopted the method connected to the predrying kiln at which it \*\*\*\*\*ed the belt in four phases. Moreover, the back drying furnace adopted the kiln of the pin tenter method with which it \*\*\*\*\*ed the film which exfoliated from the belt in six phases. After casting using this equipment, the temperature up of the temperature of predrying kiln was gradually carried out to 35 degrees C (calm), 55 degrees C (wind speed of 1m/second), and 75 degrees C (wind speed of 5m/second), finally it was made into 40 degrees C, and it cooled. And the amount of remains solvents made it the film with the independence nature which is 15 % of the weight. A belt to the film was exfoliated in this phase, and it sent to the back drying furnace. In the status which can be contracted crosswise in a back drying furnace, temperature is responded to the amount of remains solvents, therefore Tg', and it is 75 degrees C (the 15 % of the weight of the amounts of remains solvents). Tg'=87 degree C, 100 degrees C (the 10 % of the weight of the amounts of remains solvents, Tg'=115 degree C), The temperature up of the 185 degrees C (the 1 % of the weight of the amounts of remains solvents, Tg'=197 degree C) was carried out gradually, and 175 degrees C (the 2 % of the weight of the amounts of remains solvents, Tg'=184 degree C) of 155 degrees C (the 3.5 % of the weight of the amounts of remains solvents, Tg'=168 degree C) of 130 degrees C (the 6 % of the weight of the amounts of remains solvents, Tg'=144 degree C) of xeraxis films were obtained. The film obtained in this way did not have a foaming, an orange peel, and a flapping phenomenon, and thickness was  $100 \pm 1.2$  micrometers and was very homogeneous. The amount of remains solvents was 0.1 % of the weight, and was a minute amount very much. Moreover, the light transmission in the wavelength of 550nm was 90.7%, the Hayes value was 0.3%, and it was optically transparent. The phase contrast in the wavelength of 590nm was 10nm or less, and also had little variation within a film. Moreover, the variation in a lagging axis (orientation where a refractive index serves as the maximum in a film side) was also  $\pm 10$  degrees or less, and, also optically, was a homogeneous film.

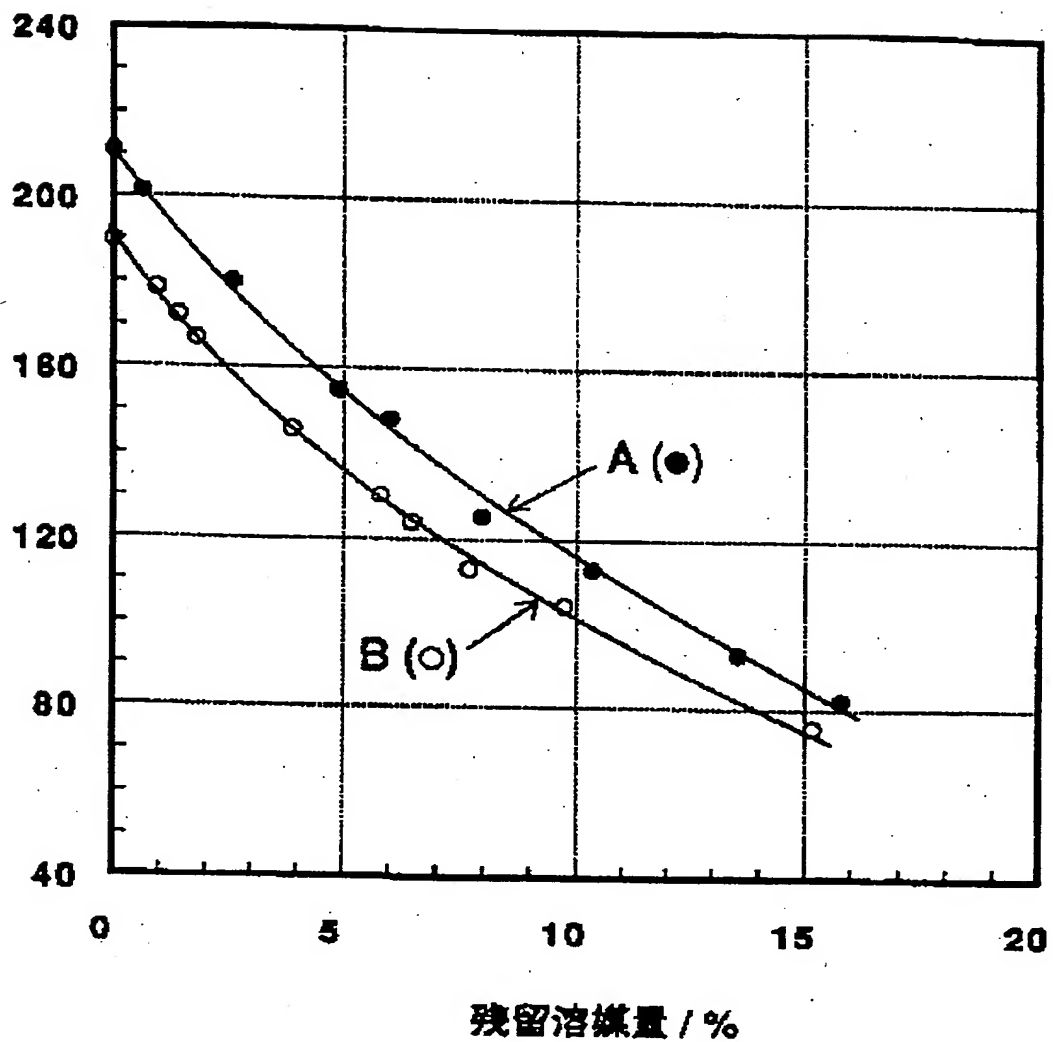
[0053] By the 1st of a back drying furnace, - the three-stage, 125 degrees C was taken after exfoliating the film produced like [ the [example 1 of comparison] film sublation

phase ] the example 1; it was taken 170 degrees C in the 4-6th phases, and post-xeransis was performed. The amount of remains solvents of the obtained film was 0.1 % of the weight. Moreover, the light transmission in the wavelength of 550nm was 90.7%, the Hayes value was 0.3%, and it was optically transparent. However, it turns out that it is 35\*\*10nm when the phase contrast in the wavelength of 590nm is searched for, and the variation in a lagging axis has no less than \*\*30 degrees, an optical anisotropy and its spots are notably high, and an optical strain is high.

[0054] Continuity film production was performed using the 20 % of the weight methylene-chloride solution of the polyarylate system resin used in the example 2 of [example 2] reference. The same thing as what was used in the example 1 was used for casting equipment and the drying furnace. After casting using this equipment, the temperature up of the temperature of predrying kiln was gradually carried out to 35 degrees C (calm), 55 degrees C (wind speed of 0.5m/second), and 75 degrees C (wind speed of 5m/second), finally it was made into 40 degrees C, and it cooled. And the amount of remains solvents made it the film with the independence nature which is 15 % of the weight. A belt to the film was exfoliated in this phase, and it sent to the back drying furnace. The temperature of a back drying furnace is responded to the amount of remains solvents, therefore Tg', and it is 65 degrees C (the 15 % of the weight of the amounts of remains solvents). Tg'=75 degree C, 80 degrees C (the 11 % of the weight of the amounts of remains solvents, Tg'=96 degree C), The temperature up was carried out to 115 degrees C (6 % of the weight [ of the amounts of remains solvents ], Tg'=129 degree C) 135 degrees C (the 4 % of the weight of the amounts of remains solvents, Tg'=142 degree C), 155 degrees C (the 2 % of the weight of the amounts of remains solvents, Tg'=165 degree C), and 175 degrees C (the 1 % of the weight of the amounts of remains solvents, Tg'=179 degree C), and the xeransis film was obtained. The film obtained in this way did not have a foaming, an orange peel, and a flapping phenomenon, and thickness was 100\*\*1.1 micrometers and was very homogeneous. The amount of remains solvents was 0.1 % of the weight, and was a minute amount very much. Moreover, the light transmission in 550nm was 90.1%, the Hayes value was 0.4%, and it was optically transparent. The phase contrast in the wavelength of 590nm was 10nm or less, and also had little variation in a film side. Moreover, the variation in a lagging axis was also \*\*10 degrees or less, and, also optically, was a homogeneous film.

[0055] By the 1st of a back drying furnace, - the three-stage, 110 degrees C was taken after exfoliating the film produced like [ the [example 2 of comparison] film sublation phase ] the example 2, it was taken 170 degrees C in the 4-6th phases, and post-xeransis was performed. The amount of remains solvents of the obtained film was 0.1 % of the weight. Moreover, the light transmission in the wavelength of 550nm was 90.2%, the Hayes value was 0.3%, and it was optically transparent. However, it turns out that it is 30\*\*15nm when the phase contrast in the wavelength of 590nm is searched for, and the variation in a lagging axis has no less than \*\*20 degrees, an optical anisotropy and its spots are notably high, and an optical strain is high.

ガラス転移点 ( $T_g$ ) / °C



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-269214

(43) 公開日 平成8年(1996)10月15日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/18	C F D		C 0 8 J 5/18	C F D
B 2 9 C 41/12		7310-4F	B 2 9 C 41/12	
41/46		7310-4F	41/46	
// B 2 9 K 67:00				
B 2 9 L 7:00				

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平7-73332

(22) 出願日 平成7年(1995)3月30日

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 新田 英昭

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研究センター内

(72) 発明者 米村 有民

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研究センター内

(72) 発明者 岩田 薫

東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研究センター内

(74) 代理人 弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 光学等方性ポリアリレート系フィルムの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、光学等方性、均質性に優れ、残留溶媒量の少ないポリアリレート系フィルムの製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 ポリアリレート系樹脂およびハロゲン系溶媒とから主としてなる溶液組成物を支持基板上に流延し、そして溶媒を含む流延フィルムを加熱して溶媒を蒸発させてフィルムを製造するに際して、半乾燥状態のフィルムを支持基板から剥離して加熱乾燥する工程で、幅方向に収縮可能な状態で溶媒を含むポリアリレート系フィルムのガラス転移点 ( $T_g$ ) の推移に合わせて特定の温度で熱処理をする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアリレート系樹脂およびハロゲン系溶媒とから主としてなる溶液組成物を支持基板上に流延し、そして溶媒を含む流延フィルムを加熱して溶媒を蒸発させてフィルムを製造するに際して、

(1) 溶媒の含有量が5～25重量%になるまで溶媒を\*  

$$Tg' - 50 < T < Tg'$$

【ただし、 $Tg'$  (°C) は残留溶媒を含むポリアリレート系フィルムのガラス転移点であり、この温度は乾燥が進むにつれ残留溶媒含有量の減少とともに上昇する。】  
 を満足するように $Tg'$ の推移に合わせて連続的にまたは段階的に昇温していく、とで乾燥を実施することを特徴とする光学等方性ポリアリレート系フィルムの製造方法。

【請求項2】 溶液組成物が、塩化メチレンを60重量%以上含有するハロゲン系溶媒15～90重量部、および10重量部のポリアリレート系樹脂とからなることを特徴とする、請求項1記載の光学等方性ポリアリレート系フィルムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は流延法による光学等方性ポリアリレート系フィルムの製造方法に関し、さらに詳しくは光学用フィルム、液晶ディスプレイに用いられる位相差板の原反フィルム、電極基板フィルム等に有用な、光学等方性、均質性に優れたポリアリレート系フィルムの流延法による製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、液晶表示装置が消費電力が少なく、かつ画像品質に優れている点から注目を浴び実用化が進められている。これらの液晶表示装置においては、偏光板、保護層、位相差板および電極基板などに高分子フィルムが使用されている。その内、高分子電極基板すなわちプラスチック基板は、液晶表示装置の軽薄化のために従来のガラス基板の代わり用いられるもので、透過する偏光を液晶層に正確に伝えるために極めて高い光学等方性と均質性、および表面性が求められる。具体的には表面厚み $5\mu\text{m}$ 以下、位相差 $10\text{nm}$ 以下、光学軸配向 $\pm 10^\circ$ 以下が要求される。ここで光学軸配向とは、フィルム面内での屈折率が最大となる方向、すなわち遅相軸の向きを表す。さらに透明電極の製膜や配向膜形成など加工時に加わる熱に耐えるだけの耐熱性が求められる。そのために未延伸のポリカーボネートフィルム、ポリアリレートフィルムなどが用いられるが、特に耐熱性の観点からポリアリレートフィルムが好ましく用いられる。しかしながら、ポリアリレートは芳香族基を分子内に含むために分極率が高く、従ってわずかな分子配向によってもポリアリレートフィルムに光学異方性を生じる欠点を有している。

【0003】 一方、位相差フィルムは、STN型液晶表

\* 蒸発させて自立性のある前乾燥フィルムを形成する前乾燥工程と、

(2) 支持体から剥離したのち、前記前乾燥フィルムを幅方向に収縮可能な状態で加熱乾燥した後乾燥工程、  
 ここでの乾燥温度 ( $T^\circ\text{C}$ ) が下記式 (1)

【数1】

... (1)

示素子やTN型液晶表示素子において画像の視認性を向上させるために用いられるものであり、液晶層を透過した楕円偏光を直線偏光に変換する役割を担っている。これらの素材として主として一軸延伸したポリカーボネートフィルムやポリビニルアルコールフィルムが用いられている。最近更なる画像視認性の向上の要請から、液晶層と一致した位相差 (リタデーション) の波長分散性を有する位相差フィルムが求められ、その候補としてポリアリレートフィルムが挙げられている。先に述べたようにポリアリレートは芳香族基を分子内に含むために分極率が高く、フィルムを一軸延伸して分子配向させることにより光学異方性が得られやすい。そのために位相差フィルムに要求される位相差をわずかな延伸で得られる点が有利であるが、その反面、光学的に均質な配向フィルムを得ることが難しい。かかる配向フィルムを得るためには、未延伸フィルム (原反フィルム) の段階で光学的に高度に等方性を有するフィルムを用いる必要があり、具体的には表面厚み $2\mu\text{m}$ 以下、位相差 $30\text{nm}$ 以下、光学軸配向 $\pm 1^\circ$ 以下が要求される。

【0004】 このような厳しい要求が求められている状況から、ポリアリレートフィルムの製膜法としては溶液流延法 (キャスト法) が採用されている。溶液流延法とは溶液組成物 (ドープ) を支持基板上に流延した後、加熱して大部分の溶媒を除去して自立性のあるフィルムとしてから支持基板から剥離し、さらに加熱乾燥して残りの溶媒を除去するフィルム製膜法である。溶媒としてはポリアリレート系樹脂に対する溶解性、ドープ安定性が高いこと、また低沸点で除去しやすいことなどから主として塩化メチレンが使われている。しかしながらこの溶液流延法では、フィルムの製膜過程、特にフィルムを支持基板から剥離する工程や後乾燥工程においてフィルムの剥離応力、搬送や巻取りに伴う応力、フィルムの自重に伴う応力等の様々な力が加わる。そのためこれらの応力に伴う変形が引き起こす光学歪み、光学歪みを防ぐことは容易ではなく、技術的に難しい問題を抱えており、製膜技術の開発が重要な課題になっていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、光学等方性、均質性に優れ、残留溶媒量の少ないポリアリレート系フィルムの製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、かかる従来技術の問題点を解決すべく鋭意検討の結果、溶液流延



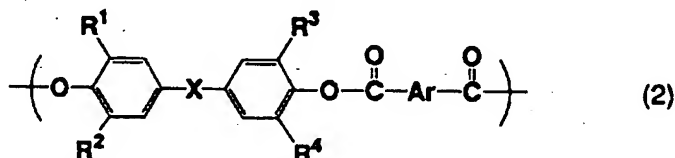
法による製膜において、溶媒を含むポリアリレート系フィルムのガラス転移点 ( $T_g'$ ) が残留溶媒量を鋭敏に反映することから、半乾燥状態の該フィルムを支持基板から剥離して加熱乾燥する工程で、幅方向に収縮可能な状態で溶媒を含むポリアリレート系フィルムのガラス転移点 ( $T_g'$ ) の推移に合わせて特定の温度で熱処理をすると、光学等方性、均質性等に優れたフィルムが得られることを見出し本発明に到達した。

【0007】すなわち本発明は、ポリアリレート系樹脂およびハロゲン系溶媒とから主としてなる溶液組成物を\*10

$$T_g' - 50 < T < T_g'$$

【ただし、 $T_g'$  (°C) は残留溶媒を含むポリアリレート系フィルムのガラス転移点であり、この温度は乾燥が進むにつれ残留溶媒含有量の減少とともに上昇する。】を満足するように  $T_g'$  の推移に合わせて連続的にまたは段階的に昇温していく、とで乾燥を実施することの特徴とする光学等方性ポリアリレート系フィルムの製造方法である。

【0009】また先に述べたように、ポリアリレートの溶液流延法における溶媒には主として塩化メチレンが使われているが、本発明には、この主として塩化メチレンを溶媒とする溶液組成物を用いた上記製造法も含まれる。



【0013】【式(2)中、Arは炭素数6~12の芳香族炭化水素基であり、Xは炭素数1~15の二価の炭化水素基、スルホン基およびスルフィド基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基である。R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は同一または異なり、水素、ハロゲン、または炭素数1~5の炭化水素基である。】

ここで上記式(2)において好適なArは炭素数6~10の芳香族炭化水素基で、具体的にはm-フェニレン基、p-フェニレン基、ナフチレン基が挙げられ、特に好ましいのはm-フェニレン基、p-フェニレン基である。

【0014】Xは炭素数1~15の二価の炭化水素基、スルホン基およびスルフィド基からなる群から選ばれる少なくとも一種の基であり、詳しくは炭素数1~15の二価の脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、アラアルキレン基、スルホン基、およびスルフィド基からなる群より選ばれる。好適には炭素数1~10の二価の脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、およびアラアルキレン基である。具体的にはメチレン基、1,1-エチレン基、2,2-プロピレン基、2,2-ブチレン基、4-

\*支持基板上に流延し、そして溶媒を含む流延フィルムを加熱して溶媒を蒸発させてフィルムを製造するに際して、(1)溶媒の含有量が5~25重量%になるまで溶媒を蒸発させて自立性のある前乾燥フィルムを形成する前乾燥工程と、(2)支持体から剥離したのち、前記前乾燥フィルムを幅方向に収縮可能な状態で加熱乾燥する後乾燥工程、ここでの乾燥温度 (°C) が下記式(1)

$$[0008]$$

$$[数2]$$

$$\dots (1)$$

※【0010】以下に本発明について詳述する。

【0011】本発明において用いられる溶液組成物は、ポリアリレート系樹脂およびハロゲン系溶媒とから主としてなる。かかるポリアリレート系樹脂は、ビスフェノール成分と芳香族ジカルボン酸成分とのポリエステルから主としてなるポリマーである。かかるポリアリレート系樹脂としては、下記式(2)で表される繰返し単位を全体の50モル%以上、好ましくは75モル%以上、特に好ましくは100モル%含有するものが、得られるフィルムの透明性が良好であり好ましい。

$$[0012]$$

$$[化1]$$

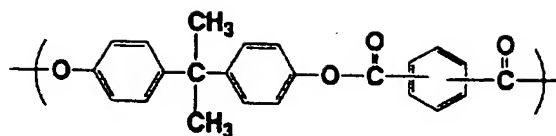
メチル-2,2-ペンチレン基などの脂肪族炭化水素基、1,1-シクロヘキシレン基、3,3,5-トリメチル-1,1-シクロヘキシレン基などの脂環族炭化水素基、1-フェニル-1,1-エチレン基、ジフェニルメチレン基、1,1-フルオレン基などのアラアルキレン基が例示できる。これらの中で特に2,2-プロピレン基が好ましい。

【0015】R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は同一または異なり、水素、ハロゲン、または炭素数1~5の炭化水素基であるが、好ましくは水素、臭素またはメチル基である。

【0016】これらのポリアリレート系樹脂の中で、使用原料の経済性、得られるポリマーの物性等の面から最も広く使われているものは、ビスフェノールAと称されている2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンをビスフェノール成分とし、テレフタル酸および/またはイソフタル酸を芳香族ジカルボン酸成分とする下記繰返し単位からなるものである。

$$[0017]$$

$$[化2]$$

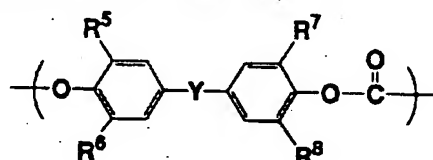


【0018】本発明のポリアリレート系樹脂は、上記式(2)で表される繰り返し単位の1種または2種以上の繰り返し単位からなる組成物または共重合体であってもよく、例えば2種類以上の異なるビスフェノール成分を含む共重合体であってもよい。共重合体を用いることにより、ポリマーの溶解性、ドープ安定性が向上する場合が多く、本発明の溶液流延法への用途には好適である。\*

\*【0019】上記ポリアリレート系樹脂は、下記式(3)で表される繰り返し単位を50モル%以下、好ましくは25モル%以下含有してなるポリエステルカーボネートであってもよい。

【0020】

【化3】



(3)

【0021】〔式(3)中、Yは前記式(2)中のXと同義である。R<sup>5</sup>~R<sup>8</sup>は同一または異なり、水素、ハロゲン、炭素数1~5の炭化水素基である。】

上記式(3)において、Yは前記式(2)中のXと同義であり、好適には炭素数1~10の二価の脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、およびアラアルキレン基からなる群から選ばれる。具体的にはメチレン基、1,1-エチレン基、2,2-プロピレン基、2,2-ブチレン基、4-メチル-2,2-ペンチレン基などの脂肪族炭化水素基、1,1-シクロヘキシレン基、3,3,5-トリメチル-1,1-シクロヘキシレン基などの脂環族炭化水素基、1-フェニル-1,1-エチレン基、ジフェニルメチレン基、1,1-フルオレン基などのアラアルキレン基が例示できる。これらの中で特に2,2-プロピレン基が好ましい。

【0022】R<sup>5</sup>~R<sup>8</sup>は同一または異なり、水素、ハロゲン、または炭素数1~5の炭化水素基であるが、好ましくは水素、臭素またはメチル基である。

【0023】本発明で用いるポリアリレート系樹脂は、上記式(2)および上記式(3)で表される繰り返し単位からなる共重合体であってもよい、混合物であってもよい。

【0024】上記ポリアリレート系樹脂は通常、界面重縮合、熔融重縮合あるいは溶液重縮合などの公知の方法により合成されるが、主鎖の芳香族基がエステル結合で結ばれる上記ポリアリレート系樹脂は、得られるポリマーの着色が少ない点で界面重縮合で得られるものが好ましい。例えば、アルカリ水溶液に溶解させたビスフェノール類と塩化メチレンに溶解させた芳香族ジカルボン酸ジクロライド類とを、界面移動触媒存在下で接触させることにより重合することができる。また、上記式(2)および(3)からなる共重合体は、この界面重縮合法に

より得ることができるが、かかる式(2)および式(3)で表される繰り返し単位からなるそれぞれのポリマーを熔融混練することにより、所望のポリアリレート系樹脂を得ることもできる。

【0025】本発明において用いられるポリアリレート系樹脂の分子量は、GPCで測定したポリスチレン換算の数平均分子量で10,000以上100,000以下、好ましくは15,000以上70,000以下である。かかる分子量が10,000より小さいと丈夫なフィルムが得られず、また100,000を超えるとポリマーが得にくいばかりか溶解性が低下するために好ましくない。

【0026】本発明における溶液組成物は、ハロゲン系溶媒15~90重量部、および10重量部のポリアリレート系樹脂とからなる。

【0027】本発明において、ポリアリレート系樹脂を含有する溶液組成物に用いるハロゲン系溶媒としては、ポリアリレート系樹脂を高濃度に溶解してかつ低沸点溶媒であれば特に限定はなく、塩化メチレン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、クロロベンゼンなどのハロゲン系溶媒が挙げられる。このうち先にも述べたようにポリアリレート系樹脂に対する溶解性、ドープ安定性が高いこと、低沸点、不燃性で取り扱いが容易なことなどから、主として塩化メチレンからなるハロゲン系溶媒が好ましい。この場合、全溶媒量の60重量%以上、好ましくは70重量%以上、特に好ましくは100重量%が塩化メチレンである。塩化メチレンが60重量%より少ないと、ポリアリレート系樹脂を高濃度に溶解しにくくなり、得られるドープの安定性も低くなる。また得られるフィルムが白化しやすくなる。ハロゲン系溶媒、特に塩化メチレン以外の溶媒を他の溶媒として少量使用する場合の溶媒は特

に限定はなく、効果を勘案して用いればよい。ここでいう効果とは、溶解性や安定性を犠牲にしない範囲で溶媒を混合することによる、例えば溶液流延法により製膜したフィルムの表面性の改善（レベリング効果）、蒸発速度や系の粘度調節、結晶化抑制効果などである。これらの効果の度合いにより混合する溶媒の種類や添加量を決定すればよく、また混合する溶媒として1種または2種以上用いてもかまわない。好適に用いられる他の溶媒としてはクロロホルム、1, 2-ジクロロエタンなどのハロゲン系溶媒、トルエン、キシレンなどの炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶媒、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、1, 4-ジオキサンなどの環状エーテル系の溶媒、エチレングリコールジメチルエーテル、メトキシエチルアセテートなどのエーテル系溶媒が挙げられる。

【0028】調製したドープ中に不純物、微結晶などの不溶物、浮遊物がある場合、あるいはドープにヘーズが認められる場合には、濾過などの処理によりこれらを取り除かなければならない。かかる処理を実施しないと製膜したフィルムの光学特性を悪化させることがあり、また調製したドープ自体の保存安定性を低下させることがある。一般に溶液流延法ではドープの濾過工程は必須であり、この時点で微小な不純物等を取り除けることが溶媒押し出し法に対する利点の一つである。

【0029】本発明における溶液組成物中のポリアリレート系樹脂の濃度は、用いる溶媒、ポリアリレート系樹脂の分子量等にも依存するが、ポリアリレート系樹脂10重量部に対して溶媒量が15~90重量部、好ましくは20~50重量部である。溶媒量が90重量部を越えると溶液の安定性は問題ないが、ポリアリレート系樹脂の実効濃度が低いために好ましくないばかりかこの溶液組成物を用いて溶液流延法で製膜した場合、溶液粘度が低いために外部擾乱が起きやすく表面平滑性が得られず好ましくない。逆に溶媒量が15重量部未満では安定なドープが得られにくい。これらの濃度は主としてドープの安定性、溶液粘度を勘案して決定される。

【0030】本発明においては、ポリアリレート系樹脂溶液組成物（ドープ）を支持基板上に流延した後、加熱して溶媒を蒸発させることによりフィルムを得る。工業的連続製膜工程は一般に流延工程、前乾燥工程、後乾燥工程の3工程からなる。流延工程はドープを平滑に流延する工程であり、前乾燥工程は流延したドープから大部分の溶媒を蒸発除去する工程であり、後乾燥工程は残りの溶媒を除去する工程である。

【0031】流延工程では、ダイから押し出す方法、ドクターブレードによる方法、リバースロールコートによる方法等が用いられる。工業的には、ダイから溶液をベルト状もしくはドラム状の支持基板に連続的に押し出す方法が最も一般的である。用いられる支持基板としては

特に限定はないが、ガラス基板、ステンレスやフェロタイプ等の金属基板、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック基板が用いられる。しかし本発明の主眼になる高度に光学等方性、均質性の優れたフィルムを工業的に連続製膜するには、鏡面仕上げした金属基板が最も一般的に用いられる。

【0032】一般にドープから透明かつ平滑なフィルムを製膜するにあたり溶液粘度は極めて重要な因子である。溶液粘度は樹脂の濃度、分子量および溶媒の種類に依存するが、本発明の溶液組成物の粘度は、500~50,000cps、好ましくは700~30,000cpsである。これを越えると溶液の流動性が下がるために平滑なフィルムが得られないことがあり好ましくない。また、それ未満では流動性が高すぎ、通常キャストに用いるTダイから溶液が均一に吐出しにくくなったり、外部擾乱のために表面の乱れが生じ均質・平滑なフィルムが得られない。

【0033】本発明の流延時のドープ温度は用いる溶媒によるが、10~60℃、好ましくは15~40℃、塩化メチレンを溶媒として用いる場合は10~40℃、好ましくは15~35℃の範囲で行われる。平滑性の優れたフィルムを得るためにはダイから押し出された溶液が支持基板上で流延・平滑化する必要がある。この際流延温度が高すぎると、平滑になる前に表面の乾燥・固化が起きるため好ましくない。また、温度が低すぎると、流延溶液が冷却されて粘度が上昇し、平滑性が得られにくいばかりか結露するために好ましくない。

【0034】流延工程から乾燥工程に移る前に、ある程度の時間乾燥を抑制しドープの流動性を確保することにより、フィルムの表面性を高度に平滑化（レベリング効果）することが可能である。

【0035】前乾燥工程においては、できるだけ短時間に支持基板上に流延されたドープから大部分の溶媒を蒸発除去する必要がある。しかしながら、急激な蒸発が起ると発泡による変形を受けるために、乾燥条件は慎重に選択すべきである。本発明においては、使用する溶媒の中で最も低い沸点、好適にはその（沸点-5）℃を上限とする範囲から乾燥を開始するのがよい。その後、逐次的あるいは連続的に昇温して乾燥効率を上げていくことが好ましい。この工程における最終段階での温度の上限は、120℃、好ましくは100℃が採用される。この工程では、残留溶媒が多い場合は25重量%も含まれるために、それ以上高温にすると発泡が生じるために好ましくない。また、必要に応じて風を送ってもよい。その場合、一般には風速20m/秒以下、好ましくは15m/秒以下の範囲が用いられる。それを越えると風の擾乱のために平滑面が得られないために好ましくない。風速は段階的ないしは連続的に増大させてもよいし、むしろ好ましい。初期の段階では風の擾乱を避けるために無風でもよい。

【0036】この前乾燥工程ではフィルムは基板上にあり、該工程の最後に、自立性のあるフィルムとして基板から剥離される。その際に残留溶媒量が多いと該フィルムが柔らかいために変形が起き、また残留溶媒が少ないと、流延フィルムの支持基板との密着性が高くなり剥離性が悪くなるため応力歪、剥離筋、剥離傷が生じる。従って残留溶媒量は重要な因子であり、好適には残留溶媒量5～25重量%、さらに好適には7～20重量%の範囲が選択される。

【0037】後乾燥工程においては、基板より剥離したフィルムをさらに乾燥し、残留溶媒量を3重量%以下、好ましくは1重量%以下、さらに好ましくは0.5重量%以下にする必要がある。残留溶媒が多いと経時的に変形が起こったり、後加工工程で熱が加わると寸法変化、いわゆる熱収縮がおこるためである。一般に後乾燥工程は、工業的にはピンテナー方式あるいはロール懸垂方式等でフィルムを搬送しながら乾燥する方法が採られる。ピンテナー方式では、フィルムの自重、溶媒の蒸発による収縮、あるいは風圧等のためにフィルムに不均\*

$$Tg' - 50 < T < Tg' \quad \dots (1)$$

【ただし、 $Tg'$  (°C) は残留溶媒を含むポリアリレート系フィルムのガラス転移点である。】の温度 ( $T$ ) の範囲で、その  $Tg'$  の推移に合わせて連続的または段階的に昇温して乾燥することで実施される。ここで乾燥温度 ( $T$ ) とは、乾燥雰囲気温度である。

【0040】ここでいう  $Tg'$  は、DSC (Differential Scanning Calorimetry) 法により、密閉セル内に試料を封入し、昇温速度  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  で測定した時の立ち下がり温度と定義する。 $Tg' - 50^\circ\text{C}$  未満では効率的に乾燥することが出来なくなり好ましくない。逆に  $Tg'$  を越えると歪が生じるために好ましくない。 $T$  はさらに好ましくは、

【0041】

【数4】  $Tg' - 30 < T < Tg'$

の範囲である。

【0042】後乾燥工程では、フィルムが搬送されて行く過程で残留溶媒が減少していき、それに伴って  $Tg'$  は上昇して行く。従って、この工程でフィルムの歪を生じさせずに効率的に乾燥するためには、 $T$  を  $Tg'$  に合わせて昇温させることが必要である。温度は連続的に昇温させてもよいが、設備的には3～10段階、好ましくは4～7段階に分けてその  $Tg'$  に応じて段階的に昇温する方法が好適に採用される。なおこの  $Tg'$  は残留溶媒量に依存するばかりでなく溶媒の種類にも依存する。

【0043】この後乾燥工程においては前乾燥工程と同様に送風してもよい。またフィルム搬送速度は、特に限定はないが一般には、0.5～15m/分、好ましくは1～10m/分の範囲で行われる。

【0044】本発明において、上記ポリアリレート系フィルムを製造する際に、溶媒ガス濃度が高く、窒素ガ

\*一に力が加わる。また、懸垂方式でも巻取りのために加わるMD方向 (フィルムの搬送方向) の力、風圧により加わる力は避けられない。これらの力は一見僅かなようであるが、液晶表示装置用途等、高度に光学等方性が要求されるフィルムの製膜には無視できない。なぜならば、この工程に入る段階の大量に残留溶媒を含んだポリアリレート系フィルムは非常に変形を受けやすい状況にあるからである。後述する参考例 (図1) で立証するようにポリアリレート系フィルムのガラス転移点は残留溶媒量に大きく依存し、残留溶媒量の増加と共に顕著に低下する。そのガラス転移点以上の温度では、フィルムの弾性率が激減し、フィルムは著しく変形しやすくなる。このような観点から、この工程での乾燥温度は特に厳密に制御する必要があることが分かった。

【0038】本発明においては、フィルムの幅方向に収縮可能な状態、すなわち幅方向に無緊張状態で乾燥温度を下記式 (1)

【0039】

【数3】

ス、炭酸ガス等の不活性ガス雰囲気中で乾燥を実施してもよい。可燃性の溶媒を使用する場合は、溶媒の爆発限界を考慮した安全性の面からこの不活性ガス雰囲気中での乾燥方法が好ましい。この場合、溶媒のガス濃度は3vol%以上が望ましい。また不活性ガス雰囲気中の酸素濃度は10vol%以下が望ましい。

【0045】本発明により得られるフィルムの厚みは、10～300 $\mu\text{m}$ 、好ましくは50～200 $\mu\text{m}$ の範囲である。特に液晶表示装置を構成するプラスチック基板、位相差フィルム用原反フィルムには50～200 $\mu\text{m}$ の厚みが好んで用いられる。これより厚いと残留溶媒を除去することが困難であり、これより薄いと厚み斑を抑制することが困難である。

【0046】本発明により得られるフィルムは、延伸して位相差フィルム等に好適に用いることができる。

【0047】

【発明の効果】本発明によれば、ポリアリレート系樹脂の溶液組成物からフィルムを製膜する際、その乾燥条件を厳密に制御することにより、光学的な等方性および均質性に優れ、さらに残留溶媒量の極めて少ない透明・平滑フィルムを得ることができる。かかるフィルムは、液晶表示装置を構成するプラスチック基板、位相差フィルム等に有用である。

【0048】

【実施例】以下に実施例により本発明を詳述する。但し、本発明はこれに限定されるものではない。なお実施例で行った測定項目は以下の方法で測定した。

【0049】溶液粘度：東京計器 (株) 製B型粘度計BH型を使用し、30°Cで測定した。

ガラス転移温度：TA Instruments製 29

20型DSCを使用し、昇温速度は20℃/分で測定した。

フィルム膜厚：アンリツ（株）製触針式膜厚計を使用した。

光線透過率：島津製作所（株）製紫外可視分光器（UV-240）を使用した。

ヘイズ値：日本電色工業（株）製自動デジタルヘイズメーターUDH-20Dを使用した。

位相差および遅相軸：自動複屈折計KOBURA-21ADH（KSシステムズ（株）製）を使用した。

残留溶媒の定量：窒素雰囲気中で200℃で16時間加熱し、その前後の重量測定により求めた。

【0050】〔参考例1〕前記式（2）中のビスフェノール成分において、Xが2，2-プロピレン基、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>が全て水素であるものが60モル%、Xがメチレン基、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>がいずれもメチル基であるものが40モル%であり、前記式（2）中の芳香族ジカルボン酸成分におけるArがp-フェニレン基およびm-フェニレン基である（モル比率7：3）繰り返し単位からなる共重合ポリアリレート樹脂【数平均分子量=37,000（ポリスチレン換算）、ガラス転移点=211℃】を塩化メチレンに溶解し、濃度20重量%の透明な粘ちょう溶液を調製した。この溶液の30℃における溶液粘度は6.4×10<sup>3</sup> cpsであった。この溶液から乾燥条件を変化させることにより残留溶媒量の異なる膜厚100μmのフィルムを作製した。これらのフィルムのガラス転移点（T<sub>g</sub>'）を図1（A）に示す。図から明らかなようにT<sub>g</sub>'は残留溶媒量が増すに従って著しく低下した。

【0051】〔参考例2〕ポリアリレート系樹脂として、前記式（2）中のXが2，2-プロピレン基、Arがp-フェニレン基およびm-フェニレン基（モル比率1：1）、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>が全て水素であり、前記式（3）中のYが2，2-プロピレン基、R<sup>5</sup>～R<sup>8</sup>が全て水素である繰り返し単位からなり、前記式（2）および（3）で表される繰り返し単位の比率が88/12であるポリエステルカーボネート【数平均分子量=29,000（ポリスチレン換算）、ガラス転移点=189℃】を用い、塩化メチレンに溶解して濃度20重量%の透明な粘ちょう溶液を調製した。この溶液の30℃における溶液粘度は2.1×10<sup>3</sup> cpsであった。この溶液を用い、参考例1と同様にしてフィルムのガラス転移点と残留溶媒量との関係を調べた。その結果を同じく図1（B）に示す。図から明らかなようにT<sub>g</sub>'は残留溶媒量が増すに従って著しく低下した。

【0052】〔実施例1〕参考例1で用いたポリアリレート樹脂の20重量%塩化メチレン溶液を用いて連続製膜を行った。キャスト装置は、ろ過工程を経てドレープをダイからベルトへ押し出し、ベルトが4段階に区分された前乾燥炉に接続されている方式を採用した。また、後乾燥炉はベルトから剥離したフィルムが6段階に

区分されたピンテンター方式の炉を採用した。この装置を用いて流延した後、前乾燥炉の温度を段階的に、35℃（無風）、55℃（風速1m/秒）、75℃（風速5m/秒）に昇温し、最後に40℃にして冷却した。そして残留溶媒量が15重量%の自立性のあるフィルムにした。この段階でベルトからフィルムを剥離して後乾燥炉に送った。後乾燥炉では幅方向に収縮可能な状態で、温度を残留溶媒量、従ってT<sub>g</sub>'に応じて75℃（残留溶媒量15重量%、T<sub>g</sub>'=87℃）、100℃（残留溶媒量10重量%、T<sub>g</sub>'=115℃）、130℃（残留溶媒量6重量%、T<sub>g</sub>'=144℃）、155℃（残留溶媒量3.5重量%、T<sub>g</sub>'=168℃）、175℃（残留溶媒量2重量%、T<sub>g</sub>'=184℃）、185℃（残留溶媒量1重量%、T<sub>g</sub>'=197℃）に段階的に昇温して乾燥フィルムを得た。かくして得られたフィルムは発泡、柚子肌、波打ち現象がなく厚みは100±1.2μmであり、極めて均質であった。残留溶媒量は0.1重量%であり極めて微量であった。また550nmの波長における光線透過率は90.7%、ヘイズ値は0.3%であり光学的に透明であった。波長590nmにおける位相差は10nm以下であり、またフィルム内でのバラツキも少なかった。また遅相軸（フィルム面内で屈折率が最大となる方向）のバラツキも±10°以下であり光学的にも均質なフィルムであった。

【0053】〔比較例1〕フィルム剥離段階までは実施例1と同様に作製したフィルムを剥離後、後乾燥炉の第1～3段階では125℃、第4～6段階では170℃にして後乾燥を行った。得られたフィルムの残留溶媒量は0.1重量%であった。また550nmの波長における光線透過率は90.7%、ヘイズ値は0.3%であり光学的に透明であった。しかしながら波長590nmにおける位相差を求めたところ35±10nmであり、また遅相軸のバラツキは±30°もあり光学異方性およびその斑は顕著に高く、光学歪が高いことが分かった。

【0054】〔実施例2〕参考例2で用いたポリアリレート系樹脂の20重量%塩化メチレン溶液を用いて連続製膜を行った。キャスト装置および乾燥炉は、実施例1で使用したものと同一のものを使用した。この装置を用いて流延した後、前乾燥炉の温度を段階的に、35℃（無風）、55℃（風速0.5m/秒）、75℃（風速5m/秒）に昇温し、最後に40℃にして冷却した。そして残留溶媒量が15重量%の自立性のあるフィルムにした。この段階でベルトからフィルムを剥離して後乾燥炉に送った。後乾燥炉の温度を残留溶媒量、従ってT<sub>g</sub>'に応じて65℃（残留溶媒量15重量%、T<sub>g</sub>'=75℃）、80℃（残留溶媒量11重量%、T<sub>g</sub>'=96℃）、115℃（残留溶媒量6重量%、T<sub>g</sub>'=129℃）、135℃（残留溶媒量4重量%、T<sub>g</sub>'=142℃）、155℃（残留溶媒量2重量%、T<sub>g</sub>'=165℃）、175℃（残留溶媒量1重量%、T<sub>g</sub>'=1

79℃)に昇温して乾燥フィルムを得た。かくして得られたフィルムは発泡、柚子肌、波打ち現象がなく厚みは $100 \pm 1.1 \mu\text{m}$ であり、極めて均質であった。残留溶媒量は0.1重量%であり極めて微量であった。また550nmにおける光線透過率は90.1%、ヘイズ値は0.4%であり光学的に透明であった。波長590nmにおける位相差は10nm以下であり、またフィルム面内でのバラツキも少なかった。また遅相軸のバラツキも $\pm 10^\circ$ 以下であり光学的にも均質なフィルムであった。

【0055】【比較例2】フィルム剥離段階までは実施例2と同様に作製したフィルムを剥離後、後乾燥炉の第1～3段階では110℃、第4～6段階では170℃にして後乾燥を行った。得られたフィルムの残留溶媒量は

0.1重量%であった。また550nmの波長における光線透過率は90.2%、ヘイズ値は0.3%であり光学的に透明であった。しかしながら波長590nmにおける位相差を求めたところ $30 \pm 15 \text{ nm}$ であり、また遅相軸のバラツキは $\pm 20^\circ$ もあり光学異方性およびその斑は顕著に高く、光学歪が高いことが分かった。

【図面の簡単な説明】

【図1】参考例1および2で作製したフィルムのガラス転移点( $T_g$ )と残留溶媒量との関係を示す曲線。

10 【符号の説明】

A (●) 参考例1で作製したポリアリレート系フィルム。

B (○) 参考例2で作製したポリアリレート系フィルム。

【図1】

